

# Synthesis, Structures, and Reactivity of Tungsten Complexes Ligated by Cationic Mono-Substituted Germanium Species

著者	猪股 航也
号	64
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2898号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/60479">http://hdl.handle.net/10097/60479</a>

## 論文内容要旨

氏 名	猪股 航也	提出年	平成 26 年
学位論文の 題 目	Synthesis, Structures, and Reactivity of Tungsten Complexes Ligated by Cationic Mono-Substituted Germanium Species (カチオン性一置換ゲルマニウム化学種を配位子とするタングステン錯体の合成, 構造および反応性)		

## 論文目次

Chapter 1. General Introduction

Chapter 2. Synthesis and Structures of a Cationic Metallogermylene and Dicationic Dimetallodigermenes

Chapter 3. Reactivity of a Cationic Metallogermylene toward Small Molecules

Chapter 4. Synthesis and Structures of a Zwitterionic Chlorogermylene Complex and a Cationic Germylene Complex

Chapter 5. Conclusion

## 論文内容要旨

### 第一章 緒言

一置換ゲルマニウム化学種を末端型配位子として持つ金属錯体にはメタロゲルミレンとゲルミリン錯体がある (図 1)。メタロゲルミレンのゲルマニウムは折れ曲がり構造を有しており, ゲルマニウム上に孤立電子対と空の p 軌道がある。一方, ゲルミリン錯体のゲルマニウムは直線構造で金属-ゲルマニウム間に三重結合を有している。これらは同じ一置換ゲルマニウム化学種が配位した錯体でありながら異なる構造をとるため, それらの性質に関する研究例は比較的多数存在するが, 小分子に対する反応性についてはほとんど研究が行われていない。その原因として, 最低空軌道 (LUMO, 空の p 軌道又は M-Ge  $\pi^*$  軌道) のエネルギー準位が高すぎるため, 小分子と反応しにくいことが考えられる (図 2)。そこで本研究では, LUMO のエネルギー準位が低い

と予測されるカチオン性メタロゲルミレンおよびカチオン性ゲルミリン錯体の合成を行い、小分子との反応を検討した。

## 第二章 カチオン性メタロゲルミレンとジカチオン性ジメタロジゲルメンの合成および構造

*N*-ヘテロ環式カルベン(NHC)で安定化されたクロロメタロゲルミレン  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{GeCl}(\text{IPr})$  (**1a**) ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{IPr} = 1,3\text{-bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-ylidene}$ ) と  $\text{NaBar}^{\text{F}}_4$  ( $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-bis}(\text{trifluoromethyl})\text{phenyl}$ ) とを反応させることにより、カチオン性メタロゲルミレン  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{Ge}(\text{IPr})](\text{Bar}^{\text{F}}_4)$  (**2**)の合成に成功した(式1)。**2** はカチオン性メタロゲルミレンの初めての例である。X線結晶構造解析の結果、**2** のゲルマニウムはタングステンフラグメントと  $\text{IPr}$  を置換基として持つ二配位構造であり、 $\text{W-Ge-C}$  結合が折れ曲がっていることが分かった(図3)。また、その  $\text{W-Ge}$  結合長は **1a** と比べてかなり短くなっていた(**2**: av. 2.5788(10) Å, **1a**: av. 2.7496(7) Å)。この短縮はタングステンからゲルマニウム上の空の *p* 軌道への強い $\pi$ 逆供与によると考えられ、理論計算からもこの $\pi$ 逆供与の存在が支持された。

嵩の低い NHC によって安定化されたクロロメタロゲルミレン  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{GeCl}(\text{Me}^i\text{IPr})$  (**1b**) および  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{GeCl}(\text{Me}^t\text{Ime})$  (**1c**) ( $\text{Me}^i\text{IPr} = 1,3\text{-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene}$ ,  $\text{Me}^t\text{Ime} = 1,3,4,5\text{-tetramethylimidazol-2-ylidene}$ ) と  $\text{NaBar}^{\text{F}}_4$  との反応では、カチオン性メタロゲルミレンが二量化したジカチオン性ジメタロジゲルメン $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{WGe}(\text{NHC})\}_2](\text{Bar}^{\text{F}}_4)_2$  (**3**:  $\text{NHC} = \text{Me}^i\text{IPr}$ , **4**:  $\text{NHC} = \text{Me}^t\text{Ime}$ )が得られた(式2, 3)。X線結晶構造解析から、これらの錯体は共にジゲルメンに特徴的なトランスベント構造を有しているが、**3** と **4** の間に構造的に大きな違いが3つあることが分かった(図4)。(1) **3** は *Z* 型のジゲルメンであるのに対して **4** は *E* 型のジゲルメンであった。(2)  $\text{Ge=Ge}$  二重結合距離は **3** の方が **4** に比べ長かった (**3**: 2.4286(11) Å, **4**: 2.345(2) Å)。(3) **3** の  $\text{Ge=Ge}$  二重結合は大きくねじれているのに対し、**4** のものはねじれていなかった (**3**: 50.2°, **4**: 0°)。これらの構造的な違いを反映し、紫外可視吸収スペクトルでは **3** の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移による吸収帯は **4** のものに比べて 100 nm 以上長波長シフトして観測された。

## 第三章 カチオン性メタロゲルミレンの小分子に対する反応性

カチオン性メタロゲルミレン **2** はエネルギー準位の低い空の *p* 軌道 (LUMO) を持ち、通常のゲルミレンより高い求電子性を有していることが期待される。そこでまず、ゲルミレンとの反応が知られているアセチレン、硫黄、および酸素との反応を検討した。**2** とアセチレンとの反応では[1+2]環化付加反応が起こり、メタロゲルマシクロプロペン **5<sub>H</sub>** および **5<sub>Ph</sub>** が得られた(式4, 5)。**5<sub>Ph</sub>** は結晶中では安定であるが、溶媒に溶かすと **2** とジフェニルアセチレンに解離した。X線結晶構造解析から、この逆反応は2つのフェニル基と  $\text{IPr}$  部分との立体反発によって促進されていることが分かった。ジカチオン性ジメタロジゲルメン **3** とフェニルアセチレンとの反応も検討したところ、**2** と同様にメタロゲルマシクロプロペン **6** を与えた(式5)。これより、**3** は溶液中で  $\text{Ge=Ge}$  結合の開裂を伴い2分子のカチオン性メタロゲルミレンとなり、それとフェニルアセチレンとの[1+2]環化付加反応によって **6** が生成したと考えられる。**2** と硫黄との反応ではメタロゲルマンチオン **7** が得られた(式6)。X線結晶構造解析と IR スペクトルから、**7** は  $\text{Ge=S}$  二重結合を持つことが分かった。続いてメタロゲルマノンの生成を期待して **2** と酸素との反応を行ったところ、想定とは異なりイソプロピル基のメチン基の  $\text{C-H}$  結合を活性化した錯体 **8** が生

成した (式 7)。

**2** は通常のゲルミレンの場合にはほとんど反応例がない水素とも反応し、H-H 結合の切断を伴ってカチオン性ジヒドロゲルミル錯体 **9** を与えることが分かった (式 8)。また **2** はヒドロシランやヒドロボランの Si-H および B-H 結合の活性化を行い、カチオン性ヒドロゲルミル錯体 **10**, **11**, **12** を与えた (式 8)。以上の結果から、**2** は様々な小分子に対して高い反応性を有することが明らかになった。

#### 第四章 双性イオン型クロロゲルミレン錯体およびカチオン性ゲルミリン錯体の合成および構造

クロロメタロゲルミレン  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{GeCl}(\text{IPr})$  (**1a**) に光照射することにより、金属上の CO 配位子の解離を伴い双性イオン型クロロゲルミレン錯体  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{GeCl}(\text{IPr})$  (**13**) が生成した (式 9)。X 線結晶構造解析により、**13** は非常に短い W=Ge 二重結合を持つことが分かった (**13**: 2.3475(12) Å, 既知の W-Ge 二重結合: 2.42-2.46 Å) (図 5)。これは電子求引性置換基であるクロロ基の置換基効果によって W-Ge 結合に使われるゲルマニウムの軌道の s 性が増加したことによる。このことは **13** のモデル錯体  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{GeCl}(\text{Ime})$  (**13'**) (Cp =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , Ime = 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene) に関する理論計算によっても支持された。

**13** と  $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$  とを反応させるとカチオン性ゲルミリン錯体  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{Ge}(\text{IPr})](\text{BAr}^{\text{F}}_4)$  (**14**) が生成した (式 10)。X 線結晶構造解析を行なったところ、**14** は既知のものの中で最も短い W=Ge 三重結合を持つことが分かった (**14**: 2.2779(7) Å, 既知の W-Ge 三重結合: 2.28-2.34 Å) (図 6)。この結合短縮は金属からカチオン性のゲルマニウムフラグメントへの強い  $\pi$  逆供与に起因することが理論計算によって示された。

**14** と水素との反応を検討したところ、W=Ge 三重結合に水素 1 分子が付加したゲルミレン錯体 **15** と水素 2 分子が付加したゲルミル錯体 **16** が生成比 1:1 で得られた (式 11)。これはゲルミリン錯体による水素の活性化として初めての例である。**14** が水素に対して高い反応性を示す要因としては、**14** では **2** と同様カチオン性であるために LUMO である W-Ge の  $\pi^*$  軌道のエネルギー準位が低下し、水素の  $\sigma$  軌道と相互作用しやすくなったことが挙げられる。このエネルギー準位の低下は、**14** のモデル錯体  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{Ge}(\text{Ime})]^+$  (**14'**) と中性のゲルミリン錯体のモデル錯体  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{GeMe}$  (**A**) の理論計算の結果の比較から支持された (**14'**: LUMO -5.71 eV, HOMO -8.79 eV; **A**: LUMO -1.60 eV, HOMO -5.36 eV)。

#### 第五章 結語

本研究を総括した。



図1 メタロゲルミレンとゲルミリン錯体

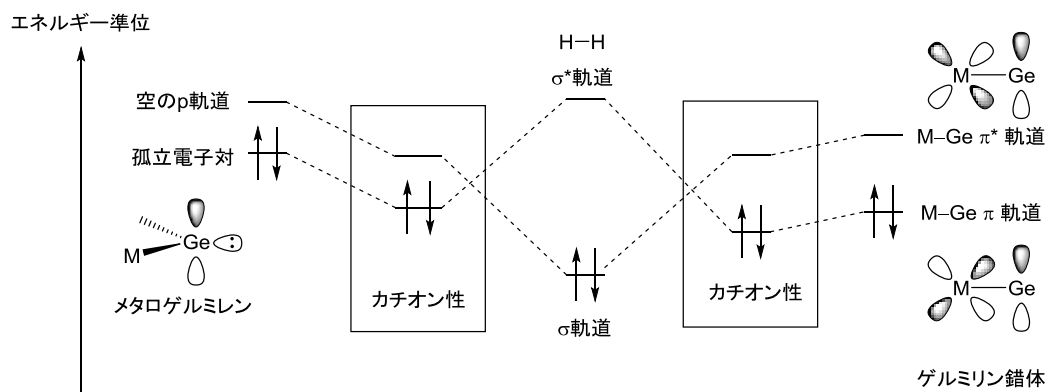


図2 カチオン性メタロゲルミレンとカチオン性ゲルミリン錯体のエネルギー準位図

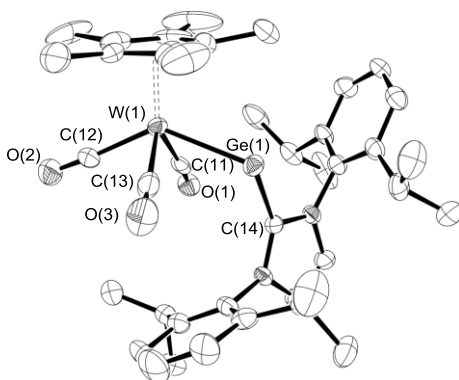
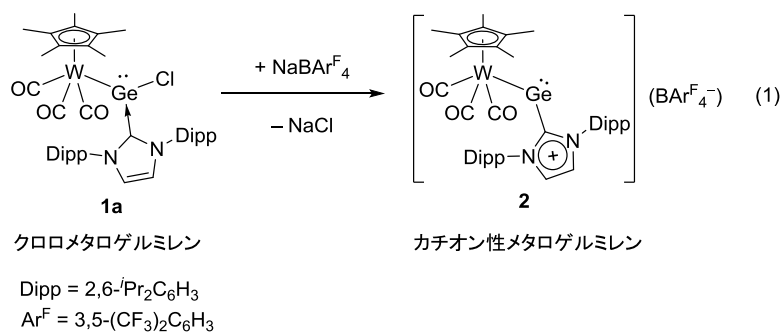
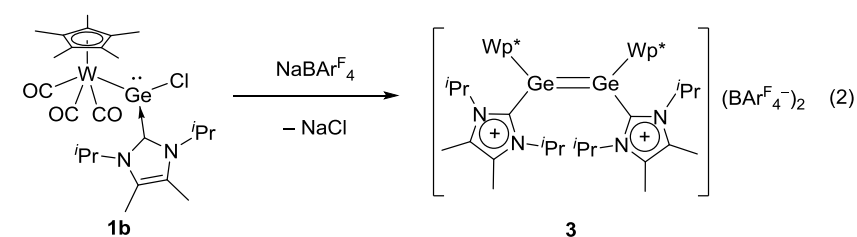
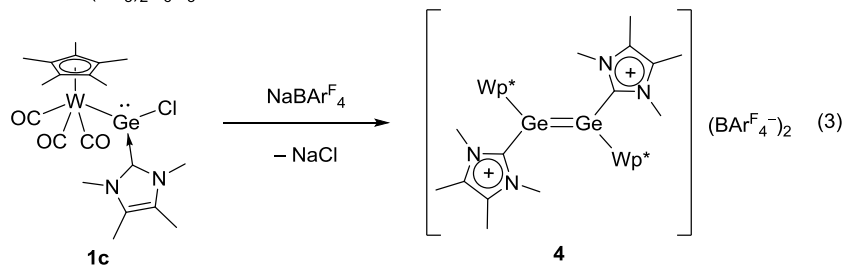


図3 カチオン性メタロゲルミレン **2** の結晶構造



Wp\* = ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )W(CO)<sub>3</sub>  
 Ar<sup>F</sup> = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

ジカチオン性ジメタロジゲルメン



ジカチオン性ジメタロジゲルメン

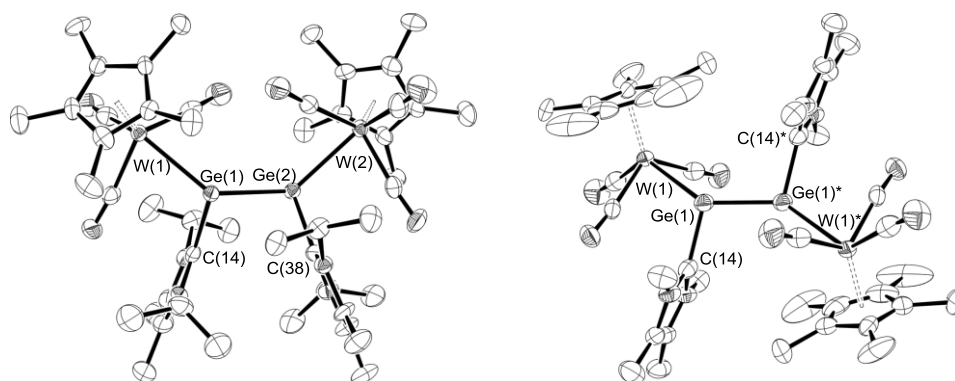
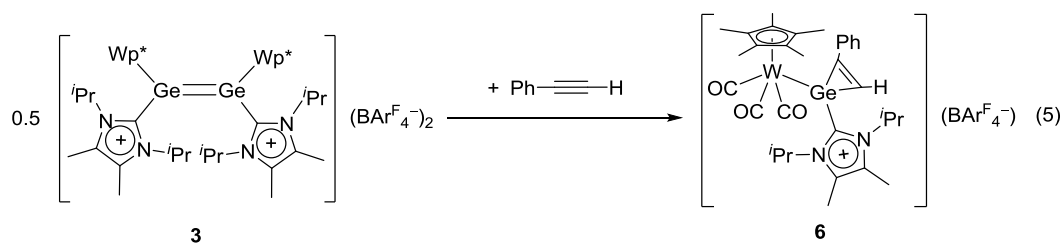
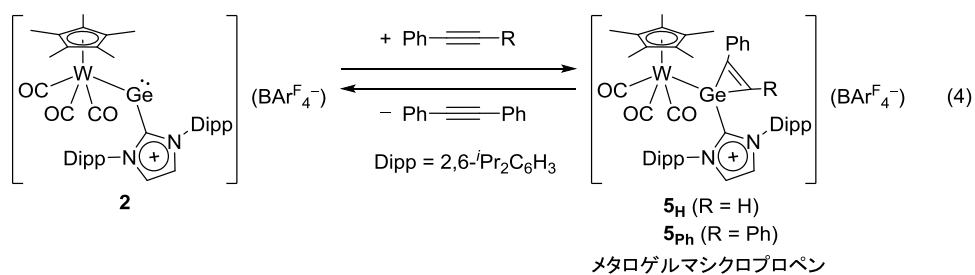


図4 ジカチオン性ジメタロジゲルメン **3** および **4** の結晶構造



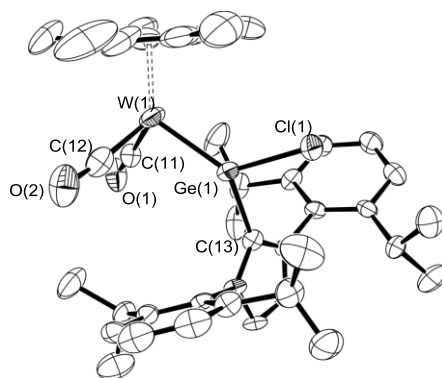
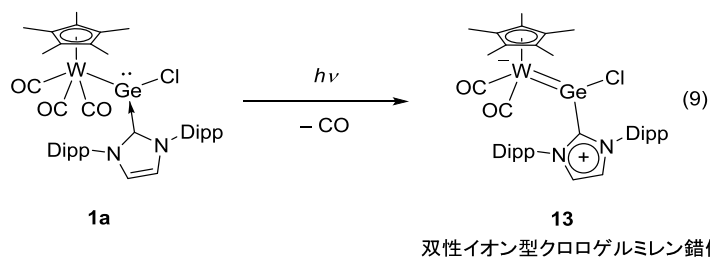
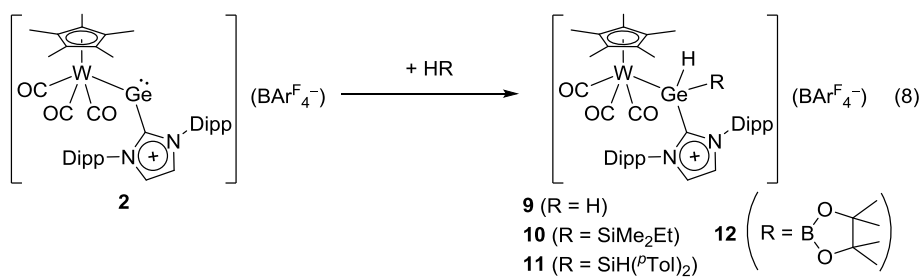
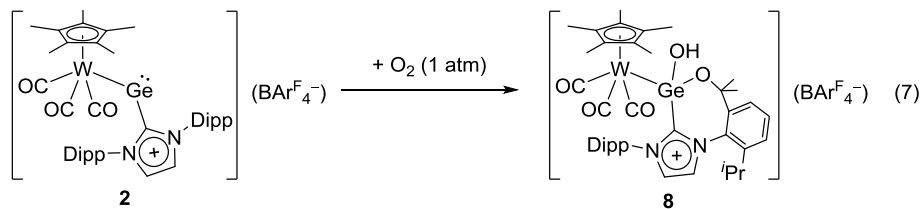
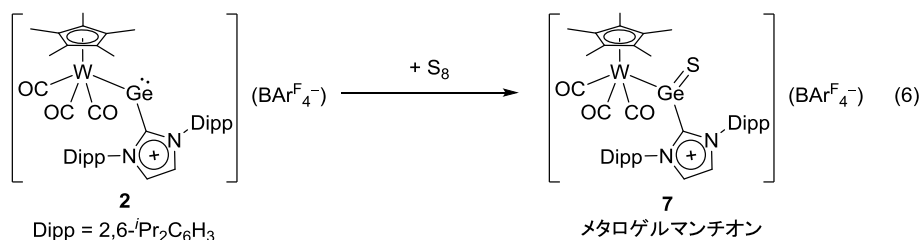


図5 双性イオン型クロロゲルミレン錯体 **13** の結晶構造

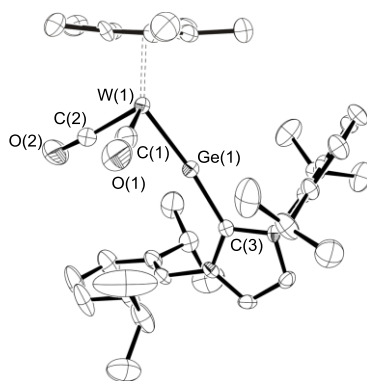
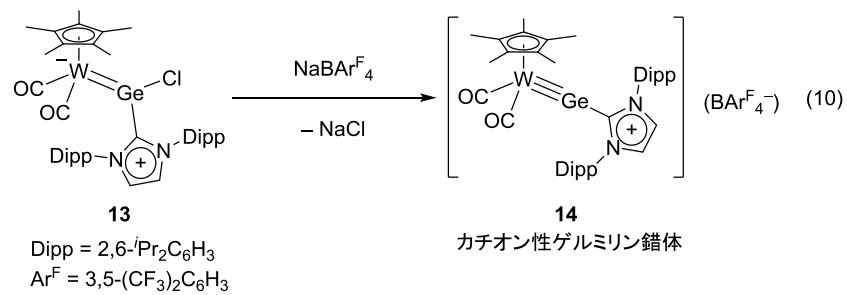
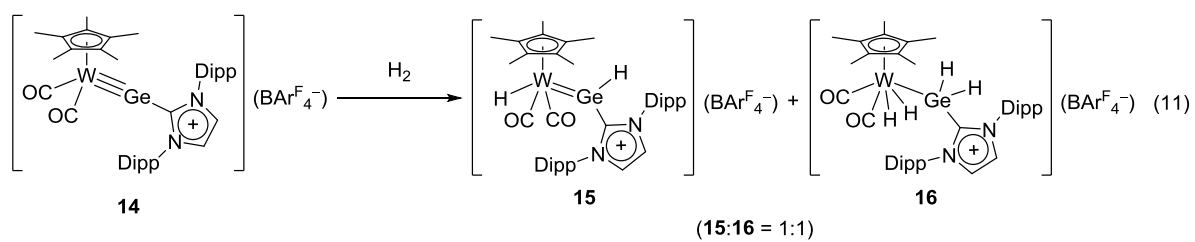


図 6 カチオン性ゲルミリン錯体 **14** の結晶構造





## 論文審査の結果の要旨

カルベン錯体などの炭素の低原子価化学種を配位子に持つ錯体は、近年有機合成化学において有用な触媒として広く利用されている。一方で、その高周期元素類縁体は炭素の低原子価化学種では見られないような特異な性質を示すことから興味を持たれているが、その研究例は炭素類縁体に比べると非常に少ない。猪股は、特に研究例の少ない一置換ゲルマニウム化学種を配位子として持つメタロゲルミレンおよびゲルミリン錯体の化学を明らかにするため、新規なカチオン性メタロゲルミレンおよびカチオン性ゲルミリン錯体を合成し、さらにそれらと小分子との反応に関する研究を行った。本研究の成果を以下に要約する。

(1) *N*-ヘテロ環式カルベン (NHC) で安定化されたクロロメタロゲルミレンからの塩化物イオンの引き抜きによるカチオン性メタロゲルミレンの合成法を確立した。また、同様の合成法によりカチオン性メタロゲルミレンが二量化したジカチオン性ジメタロジゲルメンの合成にも成功した。これらの錯体の構造を X 線結晶構造解析により明らかにし、NHC のかさ高さおよび金属フラグメントが構造に与える影響を明らかにした。

(2) カチオン性メタロゲルミレンとアセチレン、硫黄および酸素との反応を行い、従来のゲルミレンとの反応性の違いを明らかにした。さらに、従来のゲルミレンではほとんど報告例のなかった水素の H-H 結合やヒドロシランの Si-H 結合、ヒドロボランの B-H 結合の活性化反応を見出した。

(3) クロロメタロゲルミレンからカルボニル配位子の脱離、次いで塩化物イオンの引き抜きによりカチオン性ゲルミリン錯体の合成に成功した。さらに、この錯体と水素との反応により、金属-ゲルマニウム三重結合に水素が二段階に付加してヒドリド (ヒドロゲルミレン) 錯体およびジヒドリド (ジヒドロゲルミル) 錯体が生成することを見出した。これは金属-ゲルマニウム多重結合に水素が付加することを初めて示した画期的な成果である。

以上のように、本論文記載の研究成果は高周期 14 族元素を用いた有機金属化学の発展に重要な貢献をするものであり、猪股が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、猪股航也提出の博士論文は、博士 (理学) の学位論文として合格と認める。